

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-132741

(43)Date of publication of application : 28.05.1993

(51)Int.Cl.

C22C 38/00
C22C 38/44

(21)Application number : 03-294016

(71)Applicant : SUMITOMO METAL IND LTD

(22)Date of filing : 11.11.1991

(72)Inventor : OKAMOTO HIROSHI

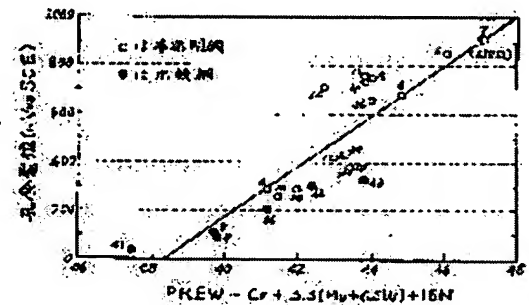
(54) HIGH STRENGTH DUPLEX STAINLESS STEEL EXCELLENT IN CORROSION RESISTANCE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a duplex stainless steel extremely excellent in corrosion resistance and having high strength.

CONSTITUTION: The stainless steel has a composition which consists of, by weight, $\leq 0.03\%$ C, $\leq 1.0\%$ Si, $\leq 1.5\%$ Mn, $\leq 0.040\%$ P, $\leq 0.008\%$ S, $\leq 0.040\%$ sol.Al, 5.0-9.0% Ni, 23.0-27.0% Cr, 2.0-4.0% Mo, $>1.5-5.0\%$ W, 0.24-0.32% N, and the balance Fe with inevitable impurities and where PREW represented by the equation (a) is regulated to ≥ 40 : $PREW = Cr + 3.3(Mo + 0.5W) + 16N$...

(a). Besides the components, one or more kinds among Cu, V, Ca, Mg, B, and rare earth elements can be incorporated.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

08.12.1994

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

2500162

[Date of registration]

01.03.1996

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-132741

(43)公開日 平成5年(1993)5月28日

(51)Int.Cl.⁵

C 2 2 C 38/00

38/44

識別記号

3 0 2 H 7217-4K

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4(全 13 頁)

(21)出願番号 特願平3-294016

(22)出願日 平成3年(1991)11月11日

(71)出願人 000002118

住友金属工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72)発明者 岡本 弘

兵庫県尼崎市東向島西之町1番地住友金属

工業株式会社鋼管製造所内

(74)代理人 弁理士 穂上 照忠

(54)【発明の名称】 耐食性に優れた高強度二相ステンレス鋼

(57)【要約】

【目的】耐食性が極めて優れ、強度の高い二相ステンレス鋼の提供。

【構成】重量%で、C:0.03%以下、Si:1.0%以下、Mn:1.5%以下、P:0.040%以下、S:0.008%以下、sol.Al:0.040%以下、Ni:5.0~9.0%、

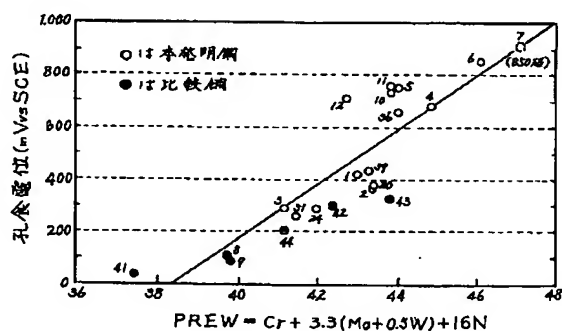
Cr:23.0~27.0%、Mo:2.0~4.0%、W:1.5%を超え5.0%まで、N:0.24~0.32%、Feおよび不可避不純物:残部なる化学組成を有し、しかも下記(a)式で表されるPREWが40以上である耐食性に優れた高強度二相ステンレス鋼。

$PREW = Cr + 3.3(Mo + 0.5W) + 16N$. .

・ (a)

上記の成分の外に、更にCu、V、Ca、Mg、Bおよび希土類元素の1種以上を含有していてもよい。

【効果】特にWの多量添加により、耐食性が飛躍的に向上し、しかも金属間化合物(σ相等)の析出による機械的性質、耐食性の劣化が小さい。



【特許請求の範囲】

【請求項1】重量％で、C：0.03％以下、Si：1.0％以下、Mn：1.5％以下、P：0.040％以下、S：0.008％以下、sol.Al：0.040％以下、

Ni：5.0～9.0％、Cr：23.0～27.0％、*

$$PREW = Cr + 3.3 (Mo + 0.5W) + 16N \quad \cdots (a)$$

ただし、(a)式中の元素記号は各元素の含有量(重量％)を表す。

【請求項2】請求項1に記載の成分の外に、更に0.2～2.0重量％のCuと0.05～1.5重量％のVの一方または両方を含み、しかも上記PREWが40以上である耐食性に優れた高強度二相ステンレス鋼。

【請求項3】請求項1に記載の成分の外に、更に0.02重量％以下のCa、0.02重量％以下のMg、0.02重量％以下のBおよび0.2重量％以下の希土類元素の中の1種以上を含み、しかも上記PREWが40以上である耐食性に優れた高強度二相ステンレス鋼。

【請求項4】請求項1に記載の成分の外に、更に0.2～2.0重量％のCuと0.05～1.5重量％のVの一方または両方と、0.02重量％以下のCa、0.02重量％以下のMg、0.02重量％以下のBおよび0.2重量％以下の希土類元素の中の1種以上とを含み、しかも上記PREWが40以上である耐食性に優れた高強度二相ステンレス鋼。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、強度が高く、耐食性に優れた二相ステンレス鋼であって、特に熱交換用管やラインパイプ等として従来の二相ステンレスでは腐食が※

$$PRE (Pitting Resistance Equivalent) = Cr + 3.3Mo + 16N \quad \cdots (b)$$

一般には、このPREが35以上となるようにCr、Mo、Nの含有量を調整するのであるが、上記のスーパー二相ステンレス鋼は、Cr、Mo、Nを更に高めてPREを40以上としたもので、特に耐海水性に著しく優れた材料として注目されつつある。Cr、Mo、Nの増加は鋼の高強度化にも寄与するから、元来、フェライトあるいはオーステナイト単相の鋼に比較して高強度である二相ステンレス鋼が、更に高強度化されているということもスーパー二相ステンレスの特徴である。

【0006】上記のように従来の二相ステンレス鋼を凌ぐ耐食性と強度を備えた、いわゆるスーパー二相ステンレス鋼を製造する基本的な考え方は、Cr、Mo、Nの増量ということにある。しかし、これらの元素の増加は、次のような問題を発生させる。

【0007】鋼のCrおよびMo含有量を増加させると、硬くて脆い金属間化合物(σ相、χ相、ラーベス相等。以下、σ相等と記す)が生成しやすくなるため、加工が困難になり、加工中に疵や割れが発生し、管などの製品の安定した工業的生産が困難になる。また、Nの過度の増量は、窒化物の生成やブローホールの発生による機械的

* Mo：2.0～4.0％、W：1.5％を超え5.0％まで、N：0.24～0.32％、Feおよび不可避不純物：残部なる化学組成を有し、しかも下記(a)式で表されるPREWが40以上である耐食性に優れた高強度二相ステンレス鋼。

※問題となる用途、および経済的や軽量化のため高強度材が必要な用途に好適な二相ステンレス鋼に関する。

【0002】

【従来の技術】二相ステンレスは強度および耐食性、特に耐海水に優れているため熱交換用管等として古くから広範囲に使用されている。そして、この二相ステンレス鋼の改良に関する発明も、例えば、①特開昭50-91516号、②同52-716号、③同56-142855号、④同62-50444号、⑤同62-180043号、⑥特開平2-258956号等の各公報に多数開示されている。

【0003】近年、耐食性金属材料一般について、使用環境が苛酷なものになるにつれて要求される耐食性および機械的性質が高度になってきており、この事情は二相ステンレス鋼においても例外ではない。このような要求に 대응べく、最近、スーパー二相ステンレス鋼と呼ばれるものが提案されている。⑦特開昭62-56556号公報(米国特許第4,765,953号明細書)に開示されているのがその一つである。

【0004】二相ステンレスの耐食性、特に耐孔食性を表すパラメーターとして下記の耐孔食性指数(PREまたはP.I.)が知られている。

【0005】

性質の劣化を招く。さらに、Cr、Moを高めた鋼では、溶接施工時の熱影響により金属間化合物(σ相等)が析出し、耐食性のみならず靱性、延性等の機械的性質の劣化が生じる。即ち、鋼の熱的安定性が損なわれるから、溶接熱量の厳しい管理や溶接後の熱処理が必要となるため配管施工等の作業能率の低下が問題となる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高強度と高耐食性を有し、しかもσ相等の金属間化合物の析出が少なく熱的組織安定性に優れ、通常の溶接施工や応力除去(SR)熱処理でも鋭敏化されたり、脆化されることがのない二相ステンレス鋼を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記(1)、(2)の二相ステンレス鋼を要旨とする。

【0010】(1)重量％で、C：0.03％以下、Si：1.0％以下、Mn：1.5％以下、P：0.040％以下、S：0.008％以下、sol.Al：0.040％以下、Ni：5.0～9.0％、Cr：23.0～27.0％、Mo：2.0～4.0％、W：1.5％を超え5.0％まで、N：0.24～0.32％、Fe

および不可避不純物：残部なる化学組成を有し、しかも下記 (a) 式で表される PREW が 40 以上である耐食性に*

$$\text{PREW} = \text{Cr} + 3.3(\text{Mo} + 0.5 \text{W}) + 16\text{N} \quad \cdots (a)$$

ただし、(a) 式中の元素記号は各元素の含有量 (重量%) を表す。

【0012】(2) 上記(1)の成分の外に、更に下記の第1群および第2群の元素の一方または双方から選んだ1種以上の成分を含有し、上記PREWが40以上である耐食性に優れた高強度二相ステンレス鋼。

【0013】第1群元素

0.2~2.0 重量%のCu、および0.05~1.5 重量%のV

第2群元素

0.02重量%以下のCa、0.02重量%以下のMg、0.02重量%以下のB、および0.2 重量%以下の希土類元素 ※

$$\text{PSI (Phase Stability Index)} = \text{Cr} +$$

(各元素記号はその元素の重量%による含有量を示す。) なる式が有効であるとされている。この式の上限值(40)は、二相ステンレス鋼の通常の熱間加工時の加熱条件、熱処理 (溶体化熱処理) 条件および溶接条件でσ相等が生成しない限界値である。即ち、Cr、MoおよびSiは、σ相等の生成を避けるために、上記(c) 式の上限を超えないようにその含有量を決定するのが常識である。

【0016】一般に、Wは合金元素としてMoと同等の作用効果を有するものとされ、Moとその1/2量のWが均等物として取り扱われることが多い。この一般常識に従えば、二相ステンレス鋼にWを添加した場合には 前記の(c) 式に 1.5WとしてWを加えなければならない。そうすると、Cr、Mo、SiおよびWの総量が規制されることになり、Wを添加しただけ他の元素の添加量を減らさなければならず、特に高価なWを好んで使用する意味はないことになる。従来の二相ステンレス鋼で、Wを添加したものがあっても、その含有量を 1.5重量%以下に制限していることが多いのは、このような事情による。なお、先に掲げた特開昭56-142855号公報および同62-180043号公報の特許請求の範囲にはWが 2.0%迄の鋼が記載されているが、実際の含有量は 0.2~0.3 %以下という微量である。

【0017】本発明者は、二相ステンレス鋼におけるWの作用効果について、詳細に研究し、上記の従来の常識に反する新たな知見を得た。即ち、Wは、(b) 式には参与するが、(c) 式に及ぼす影響は殆ど無視し得る、ということである。σ相等が容易に析出する温度(850~900℃)で熱処理した場合の合金の硬化についてはWは実質的に影響しないのである。言い換えれば、Wは、耐食性、特に耐孔食性の向上にはMoと同様に有効であり、一方、Moと異なりσ相等の生成を促す悪影響が殆どないのである。Wにσ相等の生成を促す作用が殆どないのは、WがMoの2倍の原子量をもつために、上記のような低温域での拡散が遅いためではないかと推測される。このような知見から、本発明ではWの積極的な添加を図り、こ

* 優れた高強度二相ステンレス鋼。

【0011】

※【0014】

【作用】本発明の二相ステンレス鋼は、上記の多種類の合金成分の総合的な効果によって優れた耐食性と高強度その他の特性を発揮するのであるが、最も大きな特徴はWの多量添加にある。

【0015】前述のとおり、(b)式で表されるPREの値を上げて二相ステンレス鋼の耐食性を向上させるにはCr、Moの増加が有効である。しかし、これらの元素は金属間化合物 (σ相等) の生成を促すという好ましくない作用をもつ。かかる弊害を無くするために、通常、

$$3.3 \text{ Mo} + 3 \text{ Si} \leq 40 \quad \cdots (c)$$

のWの含有量を加味した新しいPREの式、即ち、

$$\text{PREW} = \text{Cr} + 3.3 (\text{Mo} + 0.5\text{W}) + 16\text{N} \quad \cdots (a)$$

を定めた。
【0018】以下、本発明の二相ステンレス鋼の各成分について、その作用効果と含有量の限定理由を説明する。なお成分含有量についての%は全て重量%を意味する。

【0019】C：Cは、後述するNと同様にオーステナイト相を安定化するのに有効であるが、その含有量が0.03%を超えると炭化物が析出しやすくなり、耐食性が劣化するため0.03%以下とする。

【0020】Si：Siは鋼の脱酸成分として有効であるが、前記(c)式に見られるように金属間化合物 (σ相等) の生成を促進する元素であるから本発明では1%以下に限定する。さらに好ましいのは 0.5%以下に制限することである。

Mn：Mnは二相ステンレス鋼の溶製時の脱硫および脱酸効果によって熱間加工性を向上させる。また、Nの溶解度を大きくする作用もある。これらの効果を狙って通常はその含有量を 2.0%までとすることが多い。しかし、Mnは耐食性を劣化させる元素でもあるため、本発明では 1.5%以下と定めた。

【0021】P：Pは鋼中に不可避的に混入する不純物元素であるが、その含有量が 0.040%を超えると耐食性、靱性の劣化が著しくなるから0.040%を上限とする。

【0022】S：Sも鋼中に不可避的に混入する不純物元素で、鋼の熱間加工性を劣化させる。

【0023】また、硫化物は孔食の発生起点となり耐孔食性を損なう。これらの悪影響を避けるため、その含有量を 0.008%以下に抑えることとした。これ以下でできるだけ少ない方がよく、特に 0.005%以下が望ましい。

【0024】sol.Al：Alは鋼の脱酸剤として有効であるが、鋼中のN量が高い場合にはAlN (窒化アルミニウム) として析出し、靱性および耐食性を劣化させる。従

って、本発明ではAl含有量を sol. Al として0.040%以下に抑えた。本発明鋼ではSiの多量添加は避けているので、脱酸剤としてAlを用いることが多いが、真空溶解を行う場合には必ずしもAlの添加を要しない。

【0025】Ni: Niはオーステナイトを安定化するために必須の成分であるが、その含有量が9%を超えるとフェライト量の減少により二相ステンレス鋼の基本的な性質が確保しにくくなり、また σ 相等の析出が容易になる。一方、Niの含有量が5%より少ないとフェライト量が多くなり過ぎて同じく二相ステンレス鋼の特徴が失われる。また、フェライト中へのNの固溶度が小さいため窒化物が析出して耐食性が劣化する。

【0026】Cr: Crは耐食性を維持するために有効な基本成分である。その含有量が23%未満では、いわゆるスーパー二相ステンレスと言えだけの耐食性が得られない。一方、Crの含有量が27%を超えると金属間化合物(σ 相等)の析出が顕著になり、熱間加工性の低下および溶接性の劣化を招く。

【0027】Mo: MoはCrと同様に(a)式に寄与し、耐食性を向上させるのに非常に有効な成分である。特に耐孔食性および耐隙間腐食性を高めるため、本発明ではその含有量を2%以上とする。一方、Moの過剰添加は製造中の素材の脆化の原因になり、前記の(c)式にも影響してCrと同様に金属間化合物の析出を容易にする作用が強い。従って、Moの含有量は4%までにとどめる。

【0028】W: 前述のとおり、Wは本発明の二相ステンレス鋼を最も特徴づける成分である。

【0029】WはMoと同様に耐食性、特に孔食および隙間腐食への抵抗性を向上させる元素であり、就中、pHの低い環境で耐食性を向上させる安定な酸化物を形成する元素である。

【0030】しかし、WはMoと比較して値段が高い上に、原子量が約2倍であるためMoと同じ効果を得るには2倍量の添加が必要であること、およびMoと同様に金属間化合物(σ 相等)の生成を促進すると考えられていたこと、等から、これまでその積極的な多量添加はなされていなかった。

【0031】本発明では、前述の知見に基づき1.5%を超えるWを含有させる。1.5%以下では、前記の(a)式のPREWを40以上とするのに、Cr、Mo、N等の添加を増さなければならず、Wを利用する効果が小さくなる。W含有量を増すほどPREWを40以上とするためのCr、Moの含有量を少なくすることができ、これらの元素の σ 相等の生成促進の害を小さくできる。望ましいWの含有量は、2.0%を超える量である。しかし、5.0%を超える量のWを添加してもそれに見合うだけの効果の増大はなく、徒にコストが高くなるだけであるから上限は5.0%とする。

【0032】N(窒素): Nは強力なオーステナイト生成元素で、二相ステンレス鋼の熱的安定性と耐食性の向

上に有効である。本発明鋼のようにフェライト生成元素であるCr、Moが多量に添加された場合には、フェライトとオーステナイトの二相のバランスを適正なものにするためにも0.24%以上のNの含有が必要となる。

【0033】さらにNは、(a)式に寄与してCr、MoおよびWと同様に合金の耐食性を向上させる。しかし、本発明鋼のような25%Cr系の二相ステンレス鋼では、Nを0.32%を超えて含有させようとするブローホールの発生による欠陥、あるいは溶接の際の熱影響による窒化物生成等により鋼の靱性、耐食性を劣化させる。

【0034】以上に述べたCr、Mo、WおよびNは、前記の(a)式で表されるPREWが40以上となるようにその含有量を調整しなければならない。PREW即ち、 $\text{Cr} + 3.3(\text{Mo} + 0.5\text{W}) + 16\text{N}$ は前記の(b)式にWの影響を加えたもので、それ自体は、前掲の特開昭62-50444号公報にP.I.として既に開示されている。ただし、そこではP.I. ≥ 32.5 としているだけで、これを40以上にするによって耐食性が飛躍的に向上し、かつ強度が一層高くなること、およびWが(c)式に影響せず、多量添加ができること、については何ら開示されていない。

【0035】本発明の二相ステンレス鋼は、これまでに述べた成分に加えて、さらに前述の第1群および第2群の元素の1種以上を必要に応じて含むことができる。

【0036】第1群元素(Cu、V): CuとVは、本発明の二相ステンレス鋼においては耐食性、特に硫酸等の酸に対する耐酸性を向上させるという点で均等的な作用をもつ。

【0037】Cuは、還元性の低pH環境、例えば H_2SO_4 あるいは硫化水素環境での耐食性向上に特に有効で、その効果を得るためには0.2%以上の含有量が必要である。しかし、Cuの多量添加は鋼の熱間加工性を劣化させるから上限を2.0%とする。Vは、0.05%以上の含有量となるようにWと複合添加した場合、耐隙間腐食性を向上させるに有効である。しかし、Vの添加が過多になるとフェライト量が過度に増加し、靱性および耐食性の低下が生じるからその上限を1.5%とする。

【0038】第2群元素(Ca、Mg、Bおよび希土類元素): いずれもSあるいはO(酸素)を固定し熱間加工性を向上させる元素である。

【0039】本発明鋼ではSを低く抑えており、Wを多量添加しているとはいえ、これは σ 相等の生成を促進しないから、元来熱間加工性は良好である。また、本発明の二相ステンレス鋼は、铸件として使用することが可能であり、更に、粉末にしてプレス、焼結等の粉末冶金法で管等の製品にすることも可能である。このような使用方法をとる場合には、熱間加工性はさして問題にならない。従って、第2群元素の添加は必ずしも必要でない。しかし、鍛造、圧延、押出し等の工程を経て製品にする場合に熱間加工性が優れていることは望ましいので、このような場合、必要に応じて第2群元素の1種または2

種以上の添加を行えばよい。ただし、これらの元素も多量に添加されるとそれらの酸化物、硫化物の非金属介在物が増加し、孔食の起点となり耐食性の劣化を招く。従って、含有量としてCa、MgおよびBはそれぞれ0.02%以下、希土類（主に、La、Ce）は0.2%以下とするのがよい。

【0040】なお、下限値はいずれも不純物元素であるSとOの算術和（ $S + 1/2 \cdot O$ ）の値以上とすることが推奨される。

【0041】

【実施例】20kgの真空溶解炉で表1の(1)～(3)に示す化学組成の二相ステンレス鋼を溶製してインゴットとし、これを1200℃に加熱して厚さ15mmまで鍛造した。

【0042】次いで、1100℃×30分の溶体化熱処理を実施した後、耐食性を調査するため、所定の試験片に機械加工し、下記の試験に供した。

【0043】1) 孔食電位の測定

15mmφ×2mm tの試験片を用い、測定面積が1cm²になるようにシールした後、JIS G 0579に準じて80℃の20% NaCl中で孔食電位を測定した。

【0044】2) 腐食減量の測定（孔食試験）

幅10mm×厚さ3mm×長さ40mmの試験片を切り出して、10% FeCl₃・6H₂O（50℃と75℃）の溶液にそれぞれ24時間浸漬し、腐食減量を測定して腐食速度を求めた。

【0045】3) 耐酸性

幅10mm×厚さ3mm×長さ40mmの試験片を切り出して、10% H₂SO₄の沸騰溶液に3時間浸漬し、腐食減量を測定して腐食速度を求めた。

【0046】4) 熱的組織安定性の測定

前記の溶体化熱処理を施した後、厚さ12mm×幅25mm×長さ40mmの試験片を切り出し、時効熱処理として850℃×10分水冷、900℃×10分水冷の2種類の熱処理を実施した。時効熱処理による金属間化合物の析出の程度を、素材に生じる硬度変化（ΔHV）で調査した。硬さはピッカース硬さ（HV）計で測定した。

【0047】5) 熱間加工性

直径10mm×長さ200mmの試験片を切り出し、再現熱サイクル試験機を用い1000℃で3分間の均一加熱保持の後、300mm/秒の引張り速度で破断させて絞り値を測定した。

【0048】6) 機械的性質の測定

JIS Z2201の10号試験片によって、常温および高温（200℃）での引張試験を行った。

【0049】表2の(1)～(3)に組織安定性指数（PSI）の値、前記(a)式のPREWの値、および上記の各試験の結果を整理して示した。なお、表1および表2で鋼No.42～44は、先に掲げたの特開昭62-56556号公報に開示される二相ステンレス鋼に相当する従来鋼である。

【0050】900℃×10分の時効処理でかなりのσ相等を析出させた場合には、本発明のW添加鋼においても硬

化が認められた。しかし、Wの添加により、PSI値に寄与するCr及びMoを低くしているため、本発明鋼のΔHVは約50前後で、従来鋼の約80と比較し顕著な差が認められた。さらにσ相等の析出が開始される850℃の熱処理では、従来鋼には明瞭なΔHVの増加があるのに対して、本発明鋼にはそれが殆ど認められない。これらのデータから明らかなように、本発明鋼は従来鋼に比較してσ相等の析出が遅い極めて良好な組織安定性を有している。

【0051】次に、耐食性については、比較鋼の中でPREW値が小さいNo.8、No.9、No.41では孔食電位が極めて低く、また50℃の塩化第2鉄溶液中でも容易に孔食が発生し、0.1～0.2 g/m² hrの腐食速度を示す。一般的に、PREW（またはPRE）が40以上のいわゆるスーパー二相ステンレス鋼（上記のNo.42～44の鋼）は優れた耐食性を示し、本発明鋼と同様に50℃の塩化第2鉄溶液中では孔食を殆ど発生しない。また、高温、高濃度のCl⁻環境での孔食電位も高く耐海水用材料として優れている。しかし、これらの鋼でも、さらに苛酷な孔食試験である75℃の塩化第2鉄溶液中では孔食の発生が認められる。一方、耐食性を向上させるためにWを利用する場合には、本発明鋼の中で特にWの含有量が2%を超えるNo.4、5、6、7等に見られるようにσ相等の析出を抑えながらPREW値を非常に高くすることが可能であるため極めて良好な耐孔食性が得られる。

【0052】また、比較鋼のNo.26～30に示すように、熱間加工性を向上させるために添加するCa、Mg等も含有量が過多になると介在物の増加によって耐孔食性が劣化するため注意が必要である。

【0053】次に、耐酸性の改善については、硫化水素あるいはH₂SO₄のように還元雰囲気での耐食性を向上させるためにはCu添加が有効であることも、表2のH₂SO₄中での腐食速度をみれば明らかである。孔食電位で比較するとVの添加も有効であることがわかる。ただし、Cu、Vの含有量が過大なNo.13～15では加工性が著しく劣化している。

【0054】熱間加工性については、Sの影響、金属間化合物析出の影響が顕著となる1000℃での高速引張試験の絞り値で評価した結果を表2に示したが、本発明鋼は74%以上の高い絞り性を示し良好である。さらに、熱間加工性を向上させるため第2群の元素を添加した本発明鋼のNo.16～25では90%以上の絞り値が得られ、熱間加工性が一層向上している。

【0055】表3に、表1の鋼の幾つかの鋼の常温および200℃での引張性質を示す。本発明鋼の0.2%耐力（Y・S）および引張強さ（T・S）は常温でも200℃でも従来のスーパー二相ステンレス鋼（No.42～44）に十分匹敵する。特に、W含有量が3%以上のNo.5、6、7は、常温でのY・Sが600N/mm²以上と極めて高強度である。そして、本発明鋼は上記のように高強度材であるにもかかわらず、伸び（EL）が大きく、延性は十分高

い。

【0056】図1は、表2の代表的な鋼のPREW値と前記80℃、20%NaCl中での孔食電位との関係をプロットしたグラフであり、図中の番号は鋼No.である。PREW値が大きいほど孔食電位は高くなるが、特にW含有量を2.0*

*%を超えて高めた本発明鋼(No.4~7、No.10~12等)では、平均的な値よりも孔食電位が高くなる傾向が明らかである。

【0057】

【表1(1)】

表1(1)

鋼 No	分	化 学 組 成								(重量%, Fe: bal.)			第 1 群 元 素
		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	W	N	sol.Al	
1	○	0.010	0.28	0.47	0.016	0.002	7.05	25.00	3.48	1.63	0.241	0.022	
2	○	0.019	0.31	0.52	0.025	0.001	7.20	24.90	3.39	1.90	0.261	0.020	
3	○	0.014	0.28	0.49	0.021	0.002	7.05	23.50	3.09	1.90	0.272	0.021	
4	○	0.011	0.29	0.47	0.015	0.002	7.15	25.15	3.49	2.40	0.261	0.017	
5	○	0.014	0.28	0.49	0.020	0.002	7.20	24.95	3.06	3.15	0.255	0.011	
6	○	0.015	0.30	0.50	0.023	0.001	7.45	24.90	3.22	3.90	0.258	0.021	
7	○	0.017	0.32	0.57	0.022	0.002	6.50	24.42	3.17	4.83	0.265	0.028	
8		0.020	0.35	0.61	0.027	0.001	6.89	24.42	3.01	4.91	0.243	0.015	
9		0.021	0.33	0.52	0.026	0.002	7.09	25.52	2.50	1.62	0.262	0.013	
10	○	0.015	0.27	0.49	0.021	0.002	7.25	25.13	3.22	2.21	0.273	0.005	Cu=0.51
11	○	0.022	0.38	0.55	0.023	0.001	7.02	24.75	3.31	2.39	0.263	0.003	V=0.11
12	○	0.013	0.27	0.49	0.017	0.002	6.73	24.59	3.12	2.27	0.259	0.005	Cu=1.21、V=1.09
13		0.021	0.31	0.54	0.021	0.005	6.82	25.72	3.21	2.48	0.282	0.002	Cu=3.12*
14		0.027	0.52	0.55	0.025	0.005	7.85	25.51	3.01	2.10	0.274	0.004	V=3.01*
15		0.025	0.52	0.62	0.027	0.004	7.85	25.48	3.07	2.09	0.279	0.003	Cu=2.53*、V=1.78*

法、区分欄の○は本発明鋼、無印は比較鋼。*は本発明で定める範囲外であることを示す。

【0058】

【表1(2)】

表 1 (2)

鋼 区	化 学 組 成						(重量%, Fe : bal.)							
	No	分	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	W	N	sol. Al	第 2 群 元 素
16	○	0.019	0.42	0.71	0.015	0.005	0.005	6.52	24.42	2.89	2.21	0.251	0.025	Ca=0.018
17	○	0.022	0.37	0.70	0.017	0.003	0.003	6.77	24.49	3.02	2.20	0.263	0.027	Mg=0.012
18	○	0.020	0.39	0.60	0.016	0.003	0.003	6.59	24.25	3.21	2.10	0.261	0.022	B=0.009
19	○	0.017	0.41	0.62	0.017	0.006	0.006	6.51	24.22	3.17	2.35	0.275	0.021	REM =0.05
20	○	0.024	0.42	0.65	0.020	0.007	0.007	6.63	24.33	3.31	2.42	0.255	0.021	Ca=0.012、Mg=0.009
21	○	0.018	0.44	0.70	0.017	0.005	0.005	6.60	24.52	2.95	2.15	0.270	0.025	Ca=0.015、B=0.008
22	○	0.017	0.39	0.63	0.023	0.008	0.008	6.51	24.51	3.30	2.30	0.267	0.022	Ca=0.011、REM =0.12
23	○	0.023	0.43	0.65	0.022	0.005	0.005	6.72	24.50	3.15	2.02	0.272	0.019	Mg=0.012、B=0.003
24	○	0.012	0.43	0.66	0.025	0.007	0.007	6.81	24.37	3.07	2.13	0.250	0.005	Mg=0.010、REM =0.05
25	○	0.013	0.40	0.63	0.021	0.004	0.004	7.03	24.42	3.33	2.22	0.273	0.004	B=0.008、REM =0.04
26		0.018	0.35	0.69	0.019	0.001	0.001	7.25	24.15	2.90	2.42	0.242	0.005	Ca=0.032 *
27		0.021	0.42	0.70	0.019	0.003	0.003	6.38	24.57	2.85	2.05	0.255	0.003	Mg=0.029 *
28		0.022	0.44	0.71	0.018	0.002	0.002	7.25	24.48	2.77	2.23	0.260	0.002	B=0.024 *
29		0.025	0.41	0.72	0.017	0.005	0.005	7.21	24.61	2.80	2.17	0.281	0.007	REM =0.23 *
30		0.023	0.44	0.65	0.021	0.005	0.005	6.89	25.12	2.91	2.10	0.261	0.010	Ca=0.039 *、Mg=0.023 *

注、 区分欄の○は本発明鋼、無印は比較鋼。 * は本発明で定める範囲外であることを示す。

表 1 (3)

鋼 区 分	化 学 组 成												(重量%, Fe: bal.)	
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	W	N	sol. Al	第 1 群 元 素	第 2 群元素	
31 ○	0.016	0.47	0.52	0.021	0.001	6.65	24.23	2.78	2.03	0.295	0.016	Cu=0.52	Ca=0.004	
32 ○	0.019	0.45	0.55	0.019	0.002	6.82	24.37	2.65	2.51	0.303	0.020	Cu=0.51	B=0.007	
33 ○	0.015	0.72	0.48	0.022	0.001	6.91	24.42	2.75	2.60	0.291	0.017	Cu=1.17, V=0.91	Ca=0.009	
34 ○	0.017	0.65	0.61	0.017	0.001	7.02	24.21	2.83	2.45	0.285	0.022	Cu=1.16, V=0.87	B=0.010	
35 ○	0.022	0.68	0.60	0.015	0.001	6.93	23.95	3.49	2.07	0.258	0.025	V=0.12	REM =0.01	
36 ○	0.025	0.60	0.58	0.013	0.002	7.02	23.51	3.61	2.22	0.307	0.024	V=0.11	Ca=0.011	
37 ○	0.021	0.59	0.53	0.018	0.001	7.23	25.67	3.11	2.35	0.252	0.018	V=1.48	REM =0.03	
38 ○	0.015	0.63	0.51	0.021	0.002	7.85	26.05	2.92	2.41	0.269	0.019	Cu=0.35, V=0.88	Mg=0.009	
39 ○	0.011	0.61	0.52	0.022	0.002	8.23	25.12	3.03	2.20	0.285	0.023	Cu=1.12, V=0.12	Ca=0.005	
40 ○	0.013	0.58	0.57	0.025	0.001	7.05	26.38	2.47	2.19	0.272	0.045	Cu=1.08, V=0.85	REM =0.02	
41	0.019	0.59	0.61	0.023	0.001	7.05	24.75	3.14	* 0.21	* 0.128	0.017	Cu=0.51	Ca=0.003	
42	0.019	0.28	0.47	0.019	0.002	6.90	25.00	3.95	* 0.05	0.268	0.024	—	—	
43	0.015	0.28	0.49	0.023	0.002	7.05	25.90	3.94	* 0.20	0.283	0.025	—	Ca=0.005	
44	0.017	0.71	0.51	0.015	0.003	7.62	25.07	3.52	* 0.71	0.211	0.023	Cu=0.49	—	

注. 区分欄の○は本発明鋼、無印は比較鋼。* は本発明で定める範囲外であることを示す。

表 2 (1)

鋼 No	#1 区 分	#2 PSI	#3 PREW	時効処理による硬化程度 (ΔHv)		孔 食 電 位 (mVvsSCE)	塩化第2鉄溶液 中での腐食速度 (g/m ² ・hr)		熱 工 性 熱加工 絞り率 (%)
				850℃ 処 理	900℃ 処 理		50℃ (g/m ² ・hr)	75℃ (g/m ² ・hr)	
1	○	37.3	43.0	—	66	415	<0.02	0.15	84
2	○	37.0	43.4	4	32	373	"	0.05	82
3	○	34.5	41.2	1	33	285	"	0.85	82
4	○	37.5	44.8	—	57	673	"	<0.02	80
5	○	35.9	44.3	9	42	747	"	"	78
6	○	36.4	46.1	1	46	847	"	"	74
7	○	35.8	47.1	—	49	>850 #4	"	"	74
8		35.4	*39.7	3	45	105	0.07	1.89	84
9		34.8	*38.8	—	48	82	0.15	1.92	83
10	○	36.6	43.8	10	59	727	<0.02	<0.02	78
11	○	36.8	43.8	5	56	752	"	"	78
12	○	35.7	42.8	2	41	703	"	"	75
13		37.2	44.9	—	—	—	—	—	60
14		37.0	43.3	—	—	—	—	—	55
15		35.7	43.5	—	—	—	—	—	40

(注) #1 区分の欄の○は本発明鋼、無印は比較鋼。#2 PSI=Cr+3.3 Mo+3Si。#3 PREW=Cr+3.3(Mo+0.5W)+16N
 #4 メーカーの記載(850)を超えている。
 * 印は本発明で定める範囲外であることを示す。各欄の — は試験をしていないことを示す。

表 2 (2)

鋼 No	#1 区 分	#2 PSI	#3 PREW	時効処理による硬化程度 (ΔHv)		孔 食 電 位 (mV/SCE)	塩化第2鉄溶液中での腐食速度 (g/m ² ・hr)		熱 工 性 絞り率 (%)
				850℃ 処 理	900℃ 処 理		50℃	75℃	
16	○	35.5	41.4	—	—	—	<0.02	—	92
17	○	35.4	42.1	—	—	—	"	—	90
18	○	36.0	42.5	—	—	—	"	—	92
19	○	35.9	43.0	—	—	—	"	—	90
20	○	36.5	43.3	8	45	382	"	<0.02	94
21	○	35.6	42.1	—	—	—	"	—	94
22	○	36.6	43.5	—	—	—	"	—	90
23	○	36.2	42.6	—	—	—	"	—	90
24	○	35.8	42.0	3	42	279	"	<0.02	90
25	○	36.6	43.4	—	—	—	"	—	92
26		34.8	41.6	—	—	—	0.09	1.45	90
27		35.2	41.4	—	—	—	0.12	2.15	92
28		34.9	41.5	—	—	—	0.07	1.59	88
29		35.1	41.9	—	—	—	0.11	1.76	92
30		36.0	42.4	—	—	—	0.05	1.97	90

(注) #1 区分の欄の○は本発明。無印は比較鋼。#2 PSI=Cr+3.3Mo+3Si。#3 PREW=Cr+3.3(Mo+0.5W)+16N
印は本発明で定める範囲外であることを示す。 各欄の — は試験をしていないことを示す。

表 2 (3)

鋼 No	#1 区 分	#2 PSI	#3 PREW	時効処理による硬化程度 (ΔHV)		孔 食 電 位 (mVvsSCE)	塩化第2鉄溶液中での腐食速度 ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$)		熱 工 性 絞り率 (%)
				850℃ 処 理	900℃ 処 理		50℃	75℃	
31	○	34.8	41.5	2	38	255	<0.02	—	94
32	○	34.5	42.1	—	—	—	"	—	90
33	○	35.7	42.4	—	—	—	"	—	88
34	○	35.5	42.2	—	—	—	"	—	84
35	○	37.5	43.0	—	—	—	"	—	92
36	○	37.2	44.0	5	63	652	"	—	90
37	○	37.7	43.8	—	—	—	"	—	84
38	○	37.6	44.0	—	—	—	"	—	84
39	○	36.9	43.3	13	57	427	"	—	82
40	○	36.3	42.5	—	—	—	"	0.20	82
41		36.9	*37.5	51	46	34	0.21	9.64	92
42		38.9	42.4	67	83	235	<0.02	0.23	70
43		38.7	43.8	78	108	322	"	0.36	78
44		38.8	41.2	61	72	203	0.05	0.95	72

(注) #1 区分の欄の○は本発明鋼、無印は比較鋼。#2 PSI=Cr+3.3Mo+3Si。#3 PREW=Cr+3.3Mo+0.5W)+16N
* 印は本発明で定める範囲外であることを示す。各欄の—は試験をしていないことを示す。

表 3

鋼 No	区 分	常 温 引 張 強 度			200℃引張強度		
		T・S (N/mm ²)	Y・S (N/mm ²)	E ℓ (%)	T・S (N/mm ²)	Y・S (N/mm ²)	E ℓ (%)
1	○	807	561	41	712	425	42
2	○	822	586	41	728	436	40
3	○	830	599	39	739	446	38
4	○	827	595	40	736	449	38
5	○	835	609	41	735	445	38
6	○	857	648	37	753	472	36
7	○	863	645	37	751	479	35
8		789	542	40	710	403	39
9		791	556	40	707	408	38
10	○	833	587	40	730	435	38
11	○	829	592	37	731	430	37
12	○	830	591	35	734	429	32
20	○	825	590	40	735	439	38
24	○	807	565	40	729	428	40
31	○	810	559	38	725	424	38
36	○	806	557	39	731	425	39
39	○	809	561	38	724	427	38
41		732	541	37	615	371	37
42		813	583	40	718	425	39
43		831	596	38	725	430	35
44		780	551	40	627	381	38

(注) 区分の欄の○は本発明鋼。無印は比較鋼。

【0064】

【発明の効果】本発明の二相ステンレス鋼は、現在広く使用されている二相ステンレス鋼をはるかに凌ぐ耐食性をもつ高強度の鋼である。この鋼は、いわゆるスーパー二相ステンレスとして、従来よりも苛酷な腐食環境への適用および高強度の利点を活かした薄肉軽量製品への適用が可能である。具体的には海洋環境で使用される設備や機器類、石油天然ガスの採掘、輸送等を使用される設備や配管の材料として好適である。

【0065】本発明の鋼は、熱的組織安定性が高く、金属間化合物の析出による硬化、脆化がないから加工が容易であり、前記のような機器類の製作、据付けなどの際の溶接施工も容易である。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で試験した鋼の80℃、20%NaCl溶液中の孔食電位を $PREW = Cr + 3.3(Mo + 0.5W) + 16N$ で整理したグラフである。

【図1】

